



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08022945 A**(43) Date of publication of application: **23.01.96**

(51) Int. Cl. **H01L 21/027**  
**G03F 1/08**  
**H01L 21/304**

(21) Application number: **06156247**(71) Applicant: **FUJITSU LTD**(22) Date of filing: **07.07.94**(72) Inventor: **USUJIMA AKIHIRO**

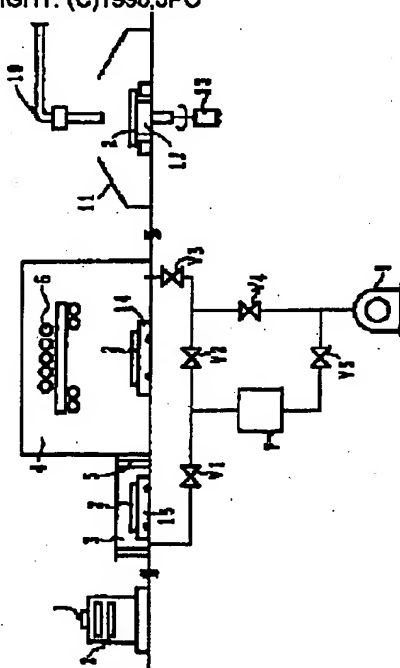
(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

COPYRIGHT: (C)1996 JPO

## (57) Abstract

**PURPOSE:** To improve the resolution when a fine pattern is formed using a chemically amplified resist by a method wherein before the resist applied on a substrate, a heat treatment is performed on the substrate at a specified temperature or higher to remove basic impurities adhered on the surface of the substrate.

**CONSTITUTION:** Wafers 2 housed in a wafer carrier 1 are respectively placed on a wafer stage 15 in a space chamber 3. Then, the wafer 2 is heated by ultraviolet light lamps 6 at 200°C or higher for a prescribed time. After that, cooling water is made flow to on a cooling water circulating stage 14 to cool the wafer 2. After being cooled, the wafer 2 is taken out from a chamber via the chamber 3 and is immediately vacuum-sucked on a spinner chuck 12 of a resist coating device. While the chuck 12 is rotated, a P-type chemically amplified resist is dripped through a dispenser nozzle 10 to form a resist film on the surface of the wafer 2. Then, after the resist film is exposed, developed and a resist pattern is formed, the surface of the wafer 2 is etched in a prescribed thickness.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-22945

(43) 公開日 平成8年(1996)1月23日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所

H 0 1 L 21/027

G 0 3 F 1/08

H 0 1 L 21/304

A

3 4 1 D

H 0 1 L 21/30

5 6 3

5 6 5

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-156247

(22) 出願日 平成6年(1994)7月7日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72) 発明者 薄島 章弘

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高橋 敬四郎

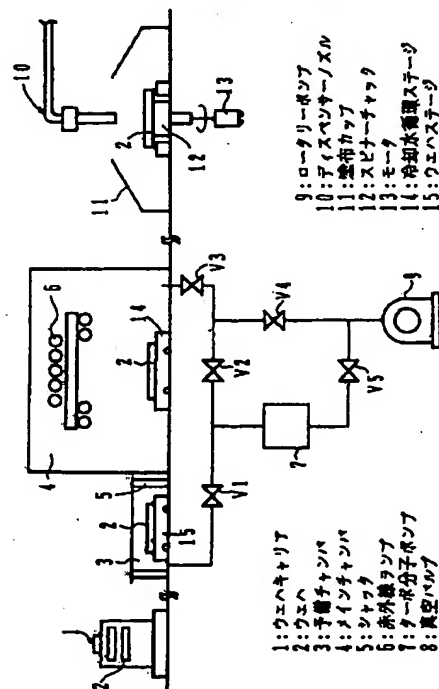
(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 化学増幅レジストを使用して微細なレジストパターンを形成する際に、解像度を向上することができるレジストパターン形成方法を提供する。

【構成】 処理対象基板を200℃以上で所定時間熱処理を行う加熱工程と、前記処理対象基板を室温まで冷却する工程と、前記処理対象基板表面に化学増幅レジストを塗布しレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜の所定パターン領域を露光する工程と、前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンをマスクとして前記処理対象基板表面を所定の厚さエッチングする工程とを含む。

ベーク装置とレジスト塗布装置



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 処理対象基板を200℃以上で所定時間熱処理を行う加熱工程と、

前記処理対象基板を室温まで冷却する工程と、

前記処理対象基板表面に化学増幅レジストを塗布しレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜の所定パターン領域を露光する工程と、

前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程と、

前記レジストパターンをマスクとして前記処理対象基板表面を所定の厚さエッチングする工程とを含む半導体装置の製造方法。

【請求項2】 さらに、前記加熱工程の前に、

グロー放電により分子が解離して原子、イオン及び分子ラジカルが生成し前記処理対象基板表面と化学反応を起こすガスのプラズマ中で、前記処理対象基板表面を気相処理する気相処理工程を含む請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】 前記気相処理工程は、前記ガスに磁場とマイクロ波とを印加してプラズマを発生させる工程を含む請求項2記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】 さらに、前記加熱工程の前に、

前記処理対象基板表面を酸性の薬液に浸して洗浄する工程と、

前記処理対象基板表面を純水で洗浄する工程とを含む請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】 前記酸性の薬液は、硫酸と過酸化水素水との混合液、弗酸と純水との混合液、リン酸、及び硝酸からなる群より選択された少なくとも1つのものである請求項4記載の半導体装置の製造方法。

【請求項6】 さらに、前記加熱工程の前に、

酸素雰囲気中で、前記処理対象基板表面に酸素をオゾン化できる波長領域の紫外線を照射する工程を含む請求項1記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体装置の製造方法に関し、特に、フォトリソグラフィ工程におけるレジストパターンの形成方法に関する。

【0002】 近年、集積回路の集積度向上の要求に伴い、回路パターンの微細化が要求されている。回路パターンの微細化のために、露光装置の高解像度化、露光光の短波長化が進んでいる。さらに、レジストにも高解像度化が求められており、光酸発生剤を含む化学増幅レジストが脚光を浴びている。

【0003】

【従来の技術】 化学増幅レジストを使用した従来のレジストパターンの形成方法について説明する。

【0004】 まず、半導体基板上に化学増幅レジストをスピン塗布し、プリベークを行う。プリベーク

2

を施したレジスト膜の所定パターン領域に所定対象物質をイオン化できる電離照射線を照射することによりパターン露光を行う。このとき、電離照射線が照射された部分にのみ酸が発生する。電離照射線にはKrFエキシマレーザ光等の紫外線あるいは電子ビーム等が用いられる。

【0005】 パターン露光後、ポストエクスポーズベークを行う。化学増幅レジストがポジ型であれば、ポストエクスポーズベーク中に電離照射線照射によって発生した酸がレジストの基材樹脂を可溶化する。ポストエクスポーズベーク後、現像することによりレジストパターンを形成する。このとき、酸が触媒として多くの基材樹脂を可溶化するため、結果的に露光感度を高くすることができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 レジストをスピン塗布する前に基板表面にクリーンルーム中のアンモニア、アミン等の塩基性不純物が付着していると、ポジ型レジストの場合、基板界面付近のレジストが難溶化してしまう。このため、電離照射線を照射した領域の周辺部近傍において、基板界面付近のレジストが完全に除去されず残ってしまういわゆる裾引き現象が生じる場合がある。または、電離照射線を照射した領域において、基板界面付近のレジストが除去できず、分離解像できなくなるといった問題が生じる場合もある。

【0007】 一方、ネガ型レジストの場合は、基板表面に付着した塩基性不純物の影響で基板界面付近のレジストが可溶化してしまう。このため、電離照射線を照射した領域の周辺部近傍において、現像時に基板界面付近のレジストが溶けてしまういわゆる食い込み現象が生じる場合がある。

【0008】 本発明の目的は、化学増幅レジストを使用して微細なレジストパターンを形成する際に、解像度を向上することができるレジストパターン形成方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明の半導体装置の製造方法は、処理対象基板を200℃以上で所定時間熱処理を行う加熱工程と、前記処理対象基板表面に化学増幅レジストを塗布しレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜の所定パターン領域を露光する工程と、前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンをマスクとして前記処理対象基板表面を所定の厚さエッチングする工程とを含む。

【0010】

【作用】 レジスト塗布前に、200℃以上で熱処理を行うことにより、基板表面に付着した塩基性不純物を除去することができる。このため、基板界面付近のレジスト膜の特性の変化を防止することができる。例えば、ポジ

型レジストであれば、基板界面付近のレジストの難溶化、ネガ型レジストであれば、可溶化を防止することができる。

【0011】難溶化あるいは可溶化を防止できるため、現像時に据引きあるいは食い込み現象が発生することを抑制することができる。このため、レジストパターンの解像度の向上を図ることが可能になる。

【0012】

【実施例】図1を参照して本発明の実施例について説明する。図1は、実施例で使用されるベーキング装置及びレジスト塗布装置を概略的に示す。ベーキング装置は、予備チャンバ3、メインチャンバ4及びガス排気系から構成されている。予備チャンバ3はシャッタ5を介してメインチャンバ4に接続されている。シャッタ5を閉じることによりそれぞれの内部空間は隔離される。また、シャッタ5を開けることにより、図には示さないウエハ移載機により、予備チャンバ3とメインチャンバ4間でウエハを移動することができる。

【0013】予備チャンバ3内には、ウエハを載置するためのウエハステージ15が配置されている。メインチャンバ4内には、内部に冷却水を循環することができる冷却水循環ステージ14が配置されている。冷却水循環ステージ14の上方には赤外線ランプ6が取り付けられており、冷却水循環ステージ14上に載置したウエハを加熱することができる。

【0014】予備チャンバ3内は、真空バルブV1、V2、V4を介してロータリーポンプ9により予備排気することができる。また、メインチャンバ4内は、真空バルブV3、V4を介してロータリーポンプ9により予備排気することができる。

【0015】さらに、予備チャンバ3内は、真空バルブV1を介してターボ分子ポンプ7により高真空中に真空排気可能である。また、メインチャンバ4内は、真空バルブV3、V2を介してターボ分子ポンプ7により高真空中に真空排気可能である。ターボ分子ポンプ7の排気側は真空バルブV5を介してロータリーポンプ9により排気されている。

【0016】レジスト塗布装置は、スピナーチャック12、モータ13、スピナーチャック12上方に配置されたディスペンサノズル10及びレジストが外部に飛散しないようにスピナーチャック12の周囲に配置された塗布カップ11から構成されている。ウエハをスピナーチャック12上に真空吸着して回転しながら、ディスペンサノズル10からレジストを滴下してレジストを塗布することができる。

【0017】また、製造ライン上に配置されたウエハキャリア、ベーキング装置、及びレジスト塗布装置はインライン接続されており、図には示さない搬送ロボットにより、それぞれの装置間でウエハを搬送することができる。図中、ウエハキャリア1には複数枚のウエハ2が収

容されている。

【0018】次に、図1に示す装置を使用してレジストパターンを形成する方法について説明する。まず、シリコン基板表面を、塩酸ガス雰囲気中で1000℃で約20分間初期酸化を行い、厚さ約5nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成する。次に、反応ガスとしてアンモニアとジクロロシランを使用し、基板温度800℃で減圧CVDにより厚さ約115nmのSiN膜を形成する。このように表面に窒化膜を形成したウエハをウエハキャリア1内に収納する。なお、SiN膜は、後にLOCOS（シリコン表面の選択酸化）工程におけるマスクとして使用されるものである。

【0019】ウエハキャリア1内に収納されたウエハ2を、図には示さない搬送ロボットにより予備チャンバ3内のウエハステージ15上に載置する。なお、メインチャンバ4内は、通常、高真空状態にされている。予備チャンバ3内を高真空中に排気し、シャッタ5を開いてウエハ2をメインチャンバ4内の冷却水循環ステージ14上に移載する。

【0020】赤外線ランプ6によって、ウエハ2を800℃で20分間加熱する。その後、冷却水循環ステージ14に冷却水を流してウエハ2を冷却する。ウエハ冷却後、ウエハ2を予備チャンバ3を経由してチャンバから取り出し、直ちにレジスト塗布装置のスピナーチャック12上に真空吸着する。スピナーチャック12を所定の回転数で回転しながらディスペンサノズル10からポジ型化学増幅レジストを滴下する。このようにして、ウエハ2の表面に厚さ約0.7μmのレジスト膜を形成する。ポジ型化学増幅レジストとしては、例えば、ポリビニルフェノールの水酸基の40%を $\alpha$ -ブトキシカルボニロキシ化した化合物、トリフェニルスルホニウムトリプレート及び乳酸エチルからなるものを使用することができる。

【0021】レジスト膜形成後、ホットプレート上で約110℃で90秒間プリベーキングを行う。その後、波長248nmのレーザ光を使用してレジスト膜の露光を行う。露光後、直ちにホットプレート上で90℃で90秒間ポストベーキングを行う。

【0022】ポストベーキング後、濃度2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液を用いて60秒間パドル現像を行う。ここで、パドル現像とは、ウエハ上に表面張力を利用して現像液を載せて現像を行う現像方法をいう。

【0023】このように、レジスト塗布前にウエハを加熱すると、ウエハ表面に付着している塩基性不純物が除去されることが考えられる。このため、レジストのウエハ界面近傍が難溶化されることなく、露光した領域においてレジストはほとんど除去される。

【0024】レジストパターンの境界線が正確に形成されるため、レジストをマスクとしてその下のSiN膜を

所望のパターンに高精度にエッチングすることができる。さらに、パターンエッチングしたのち、SiN膜をマスクとして、例えば、基板温度900℃、H<sub>2</sub>O雰囲気中で選択酸化を行い厚さ400nmのフィールド酸化膜を形成する。マスクとして使用するSiN膜のパターンが高精度に形成されているため、所望の領域に精度よくフィールド酸化膜を形成することができる。

【0025】上記実施例では、ポジ型化学増幅レジストを使用する場合について説明したが、その他の化学増幅レジストを使用してもよい。例えば、ポリビニルフェノールをベース樹脂、ヘキサメチルメチロールメラミンを架橋剤、トリス-2,3-ジブロモプロピルイソシアヌレートに酸発生剤、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)を溶剤として構成したネガ型化学増幅レジストを使用してもよい。この場合は、プリベークを110℃で90秒間、ポストベークを120℃で60秒間行うことが好ましい。

【0026】上記ネガ型化学増幅レジストを使用する場合は、レジスト塗布前の加熱処理により、レジストのウエハ界面近傍の可溶化を防止できる。このため、露光した領域において、境界近傍にもウエハとの界面にレジストが密着して残り、食い込み現象は発生しないと考えられる。

【0027】なお、上記実施例では、レジスト塗布前にウエハを800℃に加熱する場合について説明したが、200℃以上であれば同様の効果を得ることができるであろう。

【0028】基板表面に水酸基があると、塩基性不純物が付着しやすいと考えられる。この水酸基は、ファンデアワールス力による結合が支配的であると、100~400℃の加熱によって基板から解離できると期待できる。安全をみれば、200℃以上に加熱することによって塩基性不純物の大部分を除去可能と考えられる。

【0029】また、上記実施例におけるレジスト塗布前のウエハ加熱処理の前に、ウエハ表面の清浄化処理を行ってもよい。例えば、プラズマアッシャを用いたウエハ表面の気相処理、硫酸と過酸化水素水の混合溶液による洗浄、あるいは遠紫外線の照射等を行ってもよい。以下に、これらの清浄化処理について説明する。

【0030】まず、プラズマアッシャによる表面の気相処理について説明する。図2は、プラズマアッシャの概略断面図を示す。放電管37内にウエハを載置するためのサセプタ27が配置されており、サセプタ27には高周波電源36から高周波バイアス電圧が印加される。放電管37には、マグネトロン32から発生した2.5GHzのマイクロ波が、導波管31、円形導波管39を通過して上方から照射される。また、放電管37には、反応性ガスを導入するためのガス導入管34、内部のガスを排気するための排気口35が設けられている。マグネトロン32には、マグネトロン電源33から電力が供給さ

れる。

【0031】放電管37の周囲には、放電管内に磁場を発生するための電磁コイル38が配置されている。放電管37は、シャッタ28を介して予備チャンバ29に接続されている。なお、このプラズマアッシャは図1のベーク装置及びレジスト塗布装置とインライン接続されている。

【0032】このように構成されたプラズマアッシャの放電管37内に、ウエハキャリア1から取り出されたウエハ2を予備チャンバ29を経由して搬入し、サセプタ27上に載置する。

【0033】ガス導入管34からO<sub>2</sub>ガスを800sccmの流量で導入し、放電管37内の圧力が1.2Torrになるように排気口35から排気する。マグネトロン32から400mWのマイクロ波を発生すると、電磁コイル38による磁場とマイクロ波との作用により、放電管37内にプラズマが発生する。このプラズマによりウエハ2の表面を3分間気相処理する。その後、放電管37からウエハ2を取り出し、直ちに図1に示すベーク装置でベークを行う。

【0034】なお、図2に示す実施例では、反応性ガスとしてO<sub>2</sub>ガスを使用した場合について説明したが、グロー放電によりガス分子が解離し、原子、イオンあるいは分子ラジカルになることにより、処理対象ウエハ表面に形成された化合物の原子、分子と化学反応を起こすようなガスであれば、その他のガスでもよい。例えば、NF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>Oガス等でもよい。また、プラズマアッシャについて説明したが、その他のプラズマエッチング装置、例えばダウンフロー型ドライエッチャ等を使用してもよい。

【0035】このように、基板加熱前にプラズマ処理を行なうことにより、基板表面に付着した有機物を除去することができる。また、基板表面に窒化膜が形成されている場合には、表面への酸化膜の形成または酸化作用により塩基性不純物の付着を防止することができる。

【0036】次に、硫酸と過酸化水素水の混合液による洗浄について説明する。図3は、硫酸と過酸化水素水の混合液による洗浄装置を示す。ウエハ2を真空吸着して回転することができるスピナーチャック45の上方に、薬液を滴下するためのディスペンサチューブ42が配置されている。また、斜め上方にはウエハ2上に純水を吹き付けるための水洗ノズル43が配置されている。スピナーチャック45の周囲には、ウエハ2から飛散した薬液等を受け止めるための処理カップ41が配置されている。スピナーチャック45の近傍には、ウエハ2から飛散した薬液等を回収するための廃液口44が設けられている。

【0037】表面に窒化シリコン膜が形成されたウエハ2をスピナーチャック45上に真空吸着して高速回転する。ウエハ2を回転させながら、硫酸と過酸化水素水を

7

1:1に混合した溶液をディスペンサチューブ42から約60秒間滴下し、さらに回転させたまま水洗ノズル43から純水をウエハ上に吹き付けて洗浄する。その後、直ちに図1に示すベーキング装置でベーキングを行う。

【0038】なお、硫酸と過酸化水素水の混合液の代わりに、弗酸と純水とを2:100の割合で混合した混合液、リン酸、あるいは硝酸等、基板表面の有機物等の不純物を除去可能なその他の酸性の薬液を使用してもよい。

【0039】このように、酸性の薬液で洗浄することにより、有機物の除去、及び塩基性不純物の付着を防止することができる。さらに、洗浄工程はウェット処理のため、パーティクルの除去効果も期待できる。

【0040】次に、遠紫外線照射による清浄化処理について説明する。図4は、遠紫外線照射装置を示す。処理チャンバ52内にウエハを載置するためのサセプタ55が配置されている。サセプタ55及びウエハ2は開閉可能な蓋54で覆われており、蓋54の上方には、水銀ランプ51が取り付けられている。水銀ランプ51は、波長254nm及び185nm、電力20Wの遠紫外線を発生することができる。処理チャンバ52には、内部を排気するための排気口53が設けられている。

【0041】表面に窒化シリコン膜が形成されたウエハ2をサセプタ55上に載置する。ウエハ2を蓋54で覆う。紫外線照射時には、蓋54を開け、水銀ランプ51によりウエハ2上に遠紫外線を照射する。その後、直ちに上記実施例の方法によりレジストパターンを形成する。

【0042】このように、遠紫外線を照射することにより活性化された $O_2$ 等によりウエハ表面の有機物等の汚れが除去される。以上説明したように、基板加熱処理前にプラズマ処理、酸性薬液による洗浄、あるいは遠紫外線照射をすることにより、ウエハとレジスト膜との界面の汚れに起因するレジストの特性の変化を防止することができる。このため、より正確にレジストパターンを形成することができる。

【0043】上記実施例では、窒化シリコン膜上にレジストパターンを形成する場合について説明したが、その他の材料からなる表面上に形成する場合にも適用可能である。例えば、リンシリケートガラス(PSG)膜、リンボロンシリケートガラス(PBSG)膜等の層間絶縁膜上にレジストパターンを形成する場合にも適用可能である。

【0044】また、上記実施例では、波長248nmのレーザ光を使用してレジスト膜の露光を行う場合について説明したが、露光光として可視光、紫外線、X線等の電磁波、電子線、イオン線等の粒子線を用いてもよい。また、レジスト表面の形状劣化防止や定在波効果低減のためにレジスト上にカバー膜を塗布してもよい。

【0045】以上実施例に沿って本発明を説明したが、

8

本発明はこれらに制限されるものではない。例えば、種々の変更、改良、組み合わせ等が可能なことは当業者に自明であろう。

【0046】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、微細なレジストパターンを解像度よく形成することができる。このため、LSIの高集積化が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で使用したベーキング装置とレジスト塗布装置の概略図である。

【図2】本発明の実施例で使用したプラズマアッシャの概略断面図である。

【図3】本発明の実施例で使用した洗浄装置の概略断面図である。

【図4】本発明の実施例で使用した遠紫外線照射装置の概略断面図である。

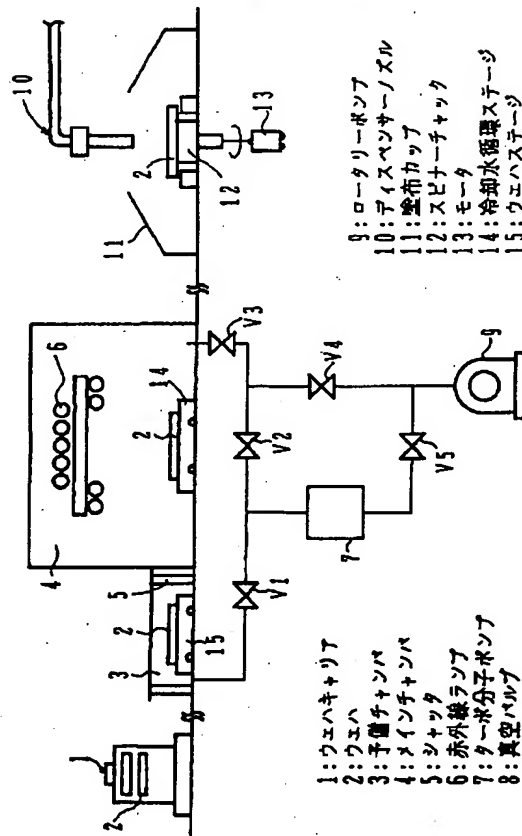
【符号の説明】

- |    |            |
|----|------------|
| 1  | ウエハキャリア    |
| 2  | ウエハ        |
| 3  | 予備チャンバ     |
| 4  | メインチャンバ    |
| 5  | シャッタ       |
| 6  | 赤外線ランプ     |
| 7  | ターボ分子ポンプ   |
| 8  | 真空バルブ      |
| 9  | ロータリーポンプ   |
| 10 | ディスペンサーノズル |
| 11 | 塗布カップ      |
| 12 | スピナーチャック   |
| 13 | モータ        |
| 14 | 冷却水循環ステージ  |
| 15 | ウエハステージ    |
| 27 | サセプタ       |
| 28 | シャッタ       |
| 29 | 予備チャンバ     |
| 31 | 導波管        |
| 32 | マグネトロン     |
| 33 | マグネトロン電源   |
| 34 | ガス導入管      |
| 35 | 排気口        |
| 36 | 高周波電源      |
| 37 | 放電管        |
| 38 | 電磁コイル      |
| 39 | 円形導波管      |
| 41 | 処理カップ      |
| 42 | ディスペンサチューブ |
| 43 | 水洗ノズル      |
| 44 | 廃液口        |
| 45 | スピナーチャック   |
| 51 | 水銀ランプ      |

- 52 処理チャンバ  
53 排気口

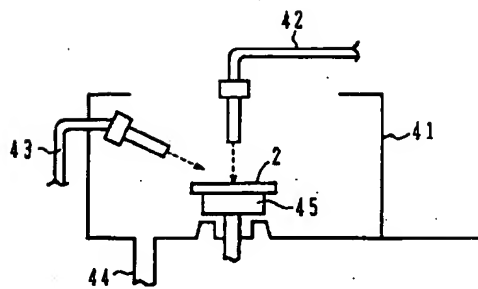
【図1】

ベーキング装置とレジスト塗布装置



【図3】

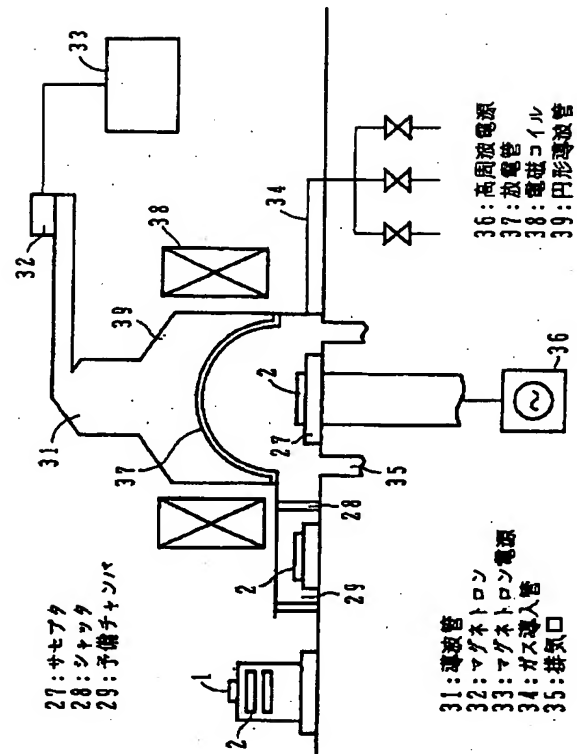
洗浄装置



- 54 開閉蓋  
55 サセプタ

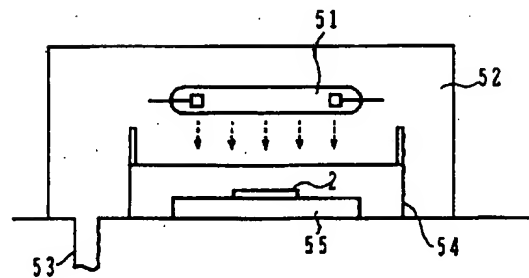
【図2】

プラズマアッシュ



【図4】

遠紫外線照射装置



フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>

H 0 1 L 21/304

識別記号

庁内整理番号

L

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/30

5 7 0



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**